

DOCKET NO.: 9350-0169-0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

JC877 U.S. PTO
09/618044
07/17/00

IN RE APPLICATION OF: Werner POMPETZKI et al

SERIAL NO.: NEW APPLICATION

FILED: HERewith

FOR: PROCESS FOR HYDROGENATION OF ACETONE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the Applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	199 33 691.1	July 17, 1999

The certified copy of the corresponding Convention Application:

- ☒ is submitted herewith.
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee.
- ☐ was filed in prior application Serial No. _____ filed.
- ☐ was submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____.
- Receipt of the certified copy by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) _____ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and

(B) Application Serial No.(s):

- ☐ are submitted herewith.
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No.: 24,618

Frederick D. Vastine, Ph.D.
Registration No.: 27,013



22850

TEL: 703-413-3000
FAX: 703-413-2220



Bescheinigung

Die Phenolchemie GmbH & Co KG in Gladbeck/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Hydrierung von Aceton"

am 17. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 07 C 29/136 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 28. September 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Hier

Aktenzeichen: 199 33 691.1

Verfahren zur Hydrierung von Aceton

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Aceton zu Isopropanol.

5

Aceton ist ein großtechnisches Produkt und kann gezielt, z. B. durch Oxidierung von Propen oder als Koppelprodukt bei der Hookschen Phenolsynthese gewonnen werden.

10

Bei der Hookschen Phenolsynthese werden pro Molekül Phenol ein Molekül Aceton erhalten. Die Absatzmöglichkeiten für Phenol und Aceton sind sehr unterschiedlich; so wird z. B. in der Synthese von Bisphenol-A Phenol und Aceton im Verhältnis 2 zu 1 verbraucht.

15

Ein mögliches Folgeprodukt des Acetons ist Isopropanol, das ein deutlich breiteres Anwendungsspektrum aufweist. Ein recht bedeutender Anteil des Isopropanols wird zu Ethern, insbesondere Diisopropylether und tert.-Butylisopropylether verarbeitet.

20

Die Umwandlung von Aceton in Isopropanol erfolgt in der Regel durch katalytische Hydrierung. Für die Produktion von Isopropanolethern kommen meist Kombinationsverfahren aus Hydrierung und Veretherung zum Einsatz. So offenbaren EP 0 694 518, EP 0 665 207, EP 0 652 200 und EP 0 661 257 Verfahren zur Herstellung verschiedener Isopropylether. Gemeinsam ist in diesen Patentanmeldungen folgender Verfahrensablauf:

25

- a) Katalytische Hydrierung einer acetonhaltigen, flüssigen Phase
- b) Veretherung des so erhaltenen Isopropanols an sauren Katalysatorsystemen

30

Die Verfahrensschritte a) und b) werden unmittelbar hintereinander, d. h. ohne Aufarbeitung des aus a) erhaltenen Produktgemisches ausgeführt.

EP 0 665 207 lehrt darüber hinaus einen 1-Stufen-Prozeß, in dem a) und b) durch einen geeigneten Kombinationskatalysator in einem einzigen Reaktor durchgeführt werden.

5 Eine Isolierung des Isopropanols nach der Reaktionsstufe a) ist aufgrund der Nebenproduktbildung (die Verfahren sind auf die Herstellung der Isopropylether ausgelegt) sehr aufwendig.

10 Zur Herstellung von Isopropanol aus Aceton ist das in EP 0 379 323 beschriebene Verfahren geeigneter. Hier wird Aceton bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C und Drücken von 1 bis 80 bar katalytisch hydriert, wobei zwingend ein Rieselreaktor eingesetzt wird. Rieselreaktoren werden eingesetzt, um eine hohe Stoffaustauschfläche zwischen Flüssigkeit und Gas zu schaffen. Sie müssen daher eine Rieselfläche mit großer Oberfläche aufweisen. Die Qualität des erhaltenen Isopropanols bzw. der
15 Anteil an Nebenprodukten wird nicht diskutiert.

Für viele Anwendungszwecke darf Isopropanol keine Nebenprodukte wie Isopropylether oder Lösungsmittelspuren aus der Hydrierung enthalten. Insbesondere medizinische oder kosmetische Anwendungen oder Folgeprodukte des Isopropanols verlangen einen sehr hohen Reinheitsgrad. Hohe Reinheitsgrade sind großtechnisch nur mit aufwendigen Reinigungsschritten erreichbar. So können z. B. bei der Herstellung von Isopropanol durch Wasseranlagerung an Propen schwefelhaltige Verbindungen den Einsatz in der kosmetischen oder pharmazeutischen Industrie verhindern. Eine Entfernung dieser Komponenten ist nur durch eine Nachbehandlung
20 des Isopropanols mit Aktivkohle, Al_2O_3 oder Metallen wie Kupfer oder Nickel möglich.
25

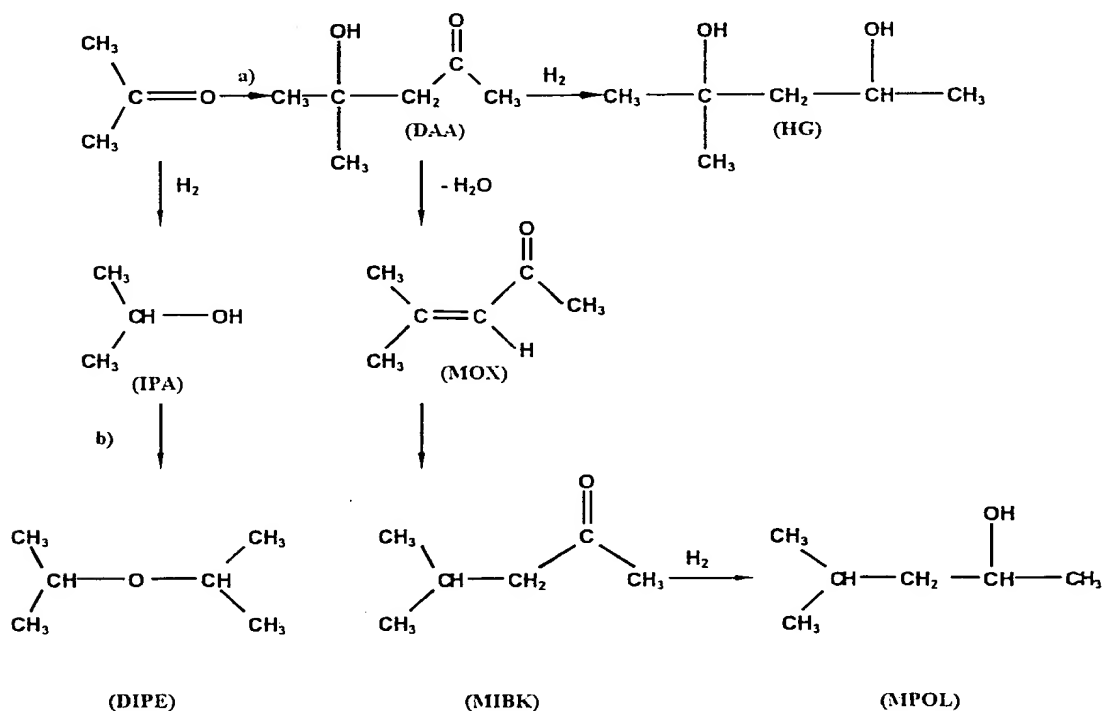
Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur effizienten Hydrierung von Aceton zu hochreinem Isopropanol bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Aceton in einem Mehrstufenprozeß zu Isopropanol hoher Reinheit hydriert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur großtechnischen Herstellung (> 100 kt/a) von Isopropanol aus Aceton eingesetzt werden. Die Bildung von Nebenprodukten wird nahezu vollständig vermieden, eine aufwendige Aufarbeitung entfällt somit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Hydrierung von Aceton zu Isopropanol, wobei eine Flüssigphasenhydrierung mit mindestens zwei Verfahrensstufen durchgeführt wird.

Bei der Hydrierung von Aceton können die folgenden Reaktionen ablaufen:



Nach der alkalisch katalysierten Aldokondensation a) von Aceton zum Diacetonealkohol (DAA) führt eine Wasserabspaltung zum 4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxid, MOX). Die Hydrierung der Zwischenkomponente MOX führt über das

4-Methyl-2-pentanon (Methylisobutylketon, MIBK) zum 4-Methyl-2-pentanol (MPOL). DAA kann aber auch direkt zum Hexylenglykol (HG) hydriert werden. Das Zielprodukt IPA kann weiterhin unter Wasserabspaltung b) zum unerwünschten Diisopropylether (DIPE) weiterreagieren.

5

Ein geeigneter Katalysator sollte möglichst neutral reagieren, um nicht die unerwünschte Nebenreaktion des IPA, die Aldolkondensation und nachfolgende Wasserabspaltung, zu katalysieren.

10

Einige der oben genannten Nebenreaktionen laufen unter Wasserabspaltung ab. Zur Unterbindung dieser Nebenreaktionen, d. h. zur Selektivitätserhöhung ist daher ein geringer Wasserzusatz denkbar. Dieser, für spezielle Anwendungen des Isopropanols unerwünschte Wasserzusatz verbleibt im Produktgemisch und muß ggf. entfernt werden.

15

Die vorliegende Erfindung ermöglicht dagegen die Hydrierung von Aceton mit einem sehr geringen Wasseranteil. Dies ist umso überraschender, da in der vorgenannten Literatur ein Zusatz von Wasser in den Eduktstrom zur Selektivitätserhöhung bzw. Reduzierung der Nebenproduktbildung nötig ist.

20

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann Aceton mit einem Wassergehalt von kleiner oder gleich 1.0, bevorzugt kleiner oder gleich 0.5, ganz besonders bevorzugt 0.2 Gew.-% zu Isopropanol hydriert werden.

25

Die in großtechnischen Prozessen angestrebten hohen Umsätze können im vorliegenden Fall entweder durch Kreislaufreaktoren oder hintereinandergeschaltete, kaskadierende Reaktoren erreicht werden.

30

Durch das erfindungsgemäße mehrstufige Verfahren kann Aceton zu Isopropanol hoher Reinheit hydriert werden. Die einzelnen, parallel und/oder kaskadiert

angeordneten Verfahrensstufen können als Kreislauf- oder Rohrreaktoren ausgeführt sein.

Die Reaktionsbedingungen können in weiten Grenzen variiert werden; die Flüssigphasenhydrierung kann bei einer Temperatur von 60 bis 140, bevorzugt 70 bis 130 °C und einem Druck von 20 bis 50, bevorzugt 25 bis 35 bar durchgeführt werden. Die Temperatur- und Druckverhältnisse können sich in den verschiedenen Verfahrensstufen unterscheiden.

In der Regel wird mit einem Wasserstoffüberschuß gearbeitet; das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Aceton kann 1.5 zu 1 bis 1 zu 1 betragen.

In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zwei Verfahrensstufen eingesetzt, wobei der Reaktor der 1. Verfahrensstufe als Kreislaufreaktor und der Reaktor der 2. Verfahrensstufe als Rohrreaktor ausgeführt werden kann.

Ein vereinfachtes Ablaufschema des erfindungsgemäßen Verfahren mit einigen optionalen Bauteilen ist in Fig. 1 skizziert.

Durch den vorgeschalteten Kreislaufreaktor A mit Produktrückführung wird ein Großteil des geforderten Umsatzes erreicht. Dieser Reaktor arbeitet auf einem hohen Konzentrationsniveau und kann mit einem kleinen Kreislaufverhältnis betrieben werden. Der Reaktionsaustrag des Kreislaufreaktors kann zwischengekühlt werden (B). Die Hydrierung zum Endumsatz erfolgt in einem als Rohrreaktor betriebenen Schachtofen (C) ohne Produktrückführung. Mit a) sind die Wasserstoffzu- bzw. -abfuhrleitungen, mit p) die Produktleitung gekennzeichnet. Beide Reaktoren (A und C in Fig. 1) sind als adiabatische Reaktoren konzipiert.

Die Starttemperatur der 1. Verfahrensstufe beträgt zwecksmäßig 50 bis 90 °C, der Gesamtdruck 10 bis 30 bar. Sollte eine höhere Anfangsaktivität des Katalysators

vorliegen, so kann entweder die Starttemperatur gesenkt oder das Kreislaufverhältnis im ersten Reaktor erhöht und damit die gewünschte Austrittstemperatur, die der Eingangstemperatur des zweiten Reaktor entsprechen kann, eingestellt werden.

5 Der Reaktor der 1. Verfahrensstufe kann als Kreislaufreaktor mit einem Kreislaufverhältnis von 6 bis 10 betrieben werden. Der Acetonanteil im Kreislaufstrom sinkt um 8 bis 20 Gew.-%, während der Isopropanolanteil um den entsprechenden Anteil steigt. Der Hydriervorgang ist exotherm, so daß im oder nach dem Kreislaufreaktor eine Kühlung vorgesehen sein sollte. Die Flüssigphasenhydrierung der 1. Verfahrensstufe
10 kann bei einer Temperatur von 60 bis 130 °C, bevorzugt 80 bis 120 °C und einem Druck von 20 bis 50, bevorzugt 25 bis 35 bar durchgeführt werden.

Die mit einer Rohrreaktorcharakteristik betriebene 2. Verfahrensstufe kann bei einer Temperatur von 60 bis 140 °C, bevorzugt 70 bis 130 °C und einem Druck von 20 bis
15 50 bar durchgeführt werden.

In den Verfahrensstufen können die gleichen Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden. Es bieten sich handelsübliche Hydrierkatalysatoren mit Cu, Cr, Ru oder Ni als aktive Komponente auf Al_2O_3 -, TiO_2 - oder ZrO_2 -Trägermaterialien an. Im erfindungsgemäßen Verfahren haben sich nickelhaltige Katalysatoren, z. B. mit ca. 10 Gew.-%
20 Nickel auf einem neutralen Träger bewährt.

Das Trägermaterial des Katalysators sollte in jedem Fall neutral sein. Neutrale Trägermaterialien sind z. B. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 oder Mullit.
25

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert Isopropanol von hoher Reinheit. Die Gesamtkonzentration der durch die Hydrierung gebildeten Nebenprodukte wie 4-Methyl-3-penten-2-on, 4-Methyl-2-pentanol, Diacetonalkohol, Hexylenglykol und Diisopropylether kann unter 300, bevorzugt unter 200, ganz besonders bevorzugt
30 unter 100 ppm liegen.

Das mehrstufige Reaktorkonzept bietet weitere Vorteile durch eine hohe Flexibilität. Kreislaufverhältnis, Druck und Temperatur können in den Reaktoren unabhängig voneinander eingestellt werden. Sollte die Katalysatoraktivität in einem Reaktor nachlassen, so kann z. B. eine entsprechend höhere Temperatur im Folgereaktor zugelassen werden.

Bei der Dimensionierung der Reaktoren sollte für eine gute Flüssigkeitsverteilung bzw. eine hohe Gasaustauschfläche gesorgt sein. Dies kann durch einen geeigneten Flüssigkeitsverteiler wie z. B. Raschigringe, Drahtgeflecht oder Sulzer-Mischer sowie eine hinreichend hohe Querschnittsbelastung von mindestens $30 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ sichergestellt werden.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung näher beschreiben, ohne jedoch ihren Anwendungsbereich einzuschränken.

Beispiel:

Es wurde eine Versuchsanlage gemäß Fig. 2 eingesetzt.

Bei den diskontinuierlich durchgeführten Versuchen wird das Edukt E in dem Trennbehälter A vorgelegt und im Umgang im Kreislauf gepumpt. Anschließend wird die Apparatur auf die gewünschten Reaktionsbedingungen gebracht. Zu Beginn der Reaktion wird der Kreislauf auf Reaktor R geschaltet. Nach ca. 5 Minuten haben sich konstante Temperatur- und Druckwerte eingestellt, und es werden die ersten Produktproben gezogen. Die Wasserstoffzu- bzw. -abfuhr erfolgt über die Leitungen G bzw. H. Durch das Umpumpen des Produktes werden bei geeigneter Katalysatoreinwaage differentielle Umsätze bei einmaligem Durchgang durch die Katalysatorschüttung realisiert. Des weiteren wird ein isothermer Betrieb garantiert, welcher die kinetische Auswertung der Versuche vereinfacht. Durch Probennahme zu verschiedenen Versuchzeiten kann ein Konzentrationskontaktzeitverlauf aufgenommen werden. Solche Versuche entsprechen dem reaktionstechnischen Modell eines diskontinuierlich betriebenen Rührkessels bzw. eines Rohrreaktors.

Es kam ein nickelhaltiger Katalysator (10 Gew.-% Nickel) auf einem neutralen α - Al_2O_3 -Träger zum Einsatz.

Versuchsergebnisse:

5

Kreislaufreaktor der 1. Verfahrensstufe

Eingangstemperatur	70 °C
Ausgangstemperatur	115 °C
Kreislaufverhältnis	1 : 8
Querschnittbelastung	220 m/h

10

	Eingang Gew.-%	Ausgang Gew.-%
Aceton	22.2	12.5
Isopropanol	77.8	87.5

15


Rohrreaktor der 2. Verfahrensstufe

Eingangstemperatur	70 °C
Ausgangstemperatur	126 °C
Querschnittsbelastung	38 m/h

20

	Eingang Gew.-%	Ausgang Gew.-%
Aceton	12.5	0.54
Isopropanol	87.5	99.45
Nebenprodukte		< 100 ppm

25

Nebenprodukte sind: Methylisobutyketon, 4-Methyl-2-pentanol, Hexylenglykol und weitere, nicht bestimmte Hochsieder. 

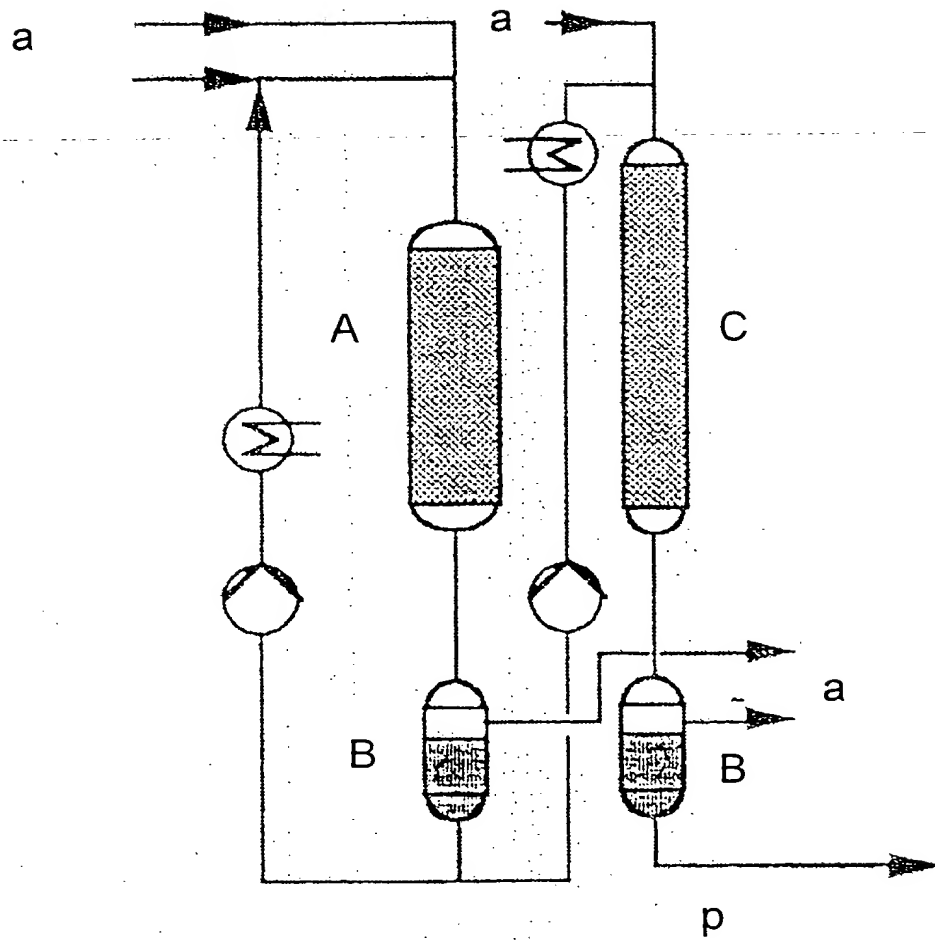
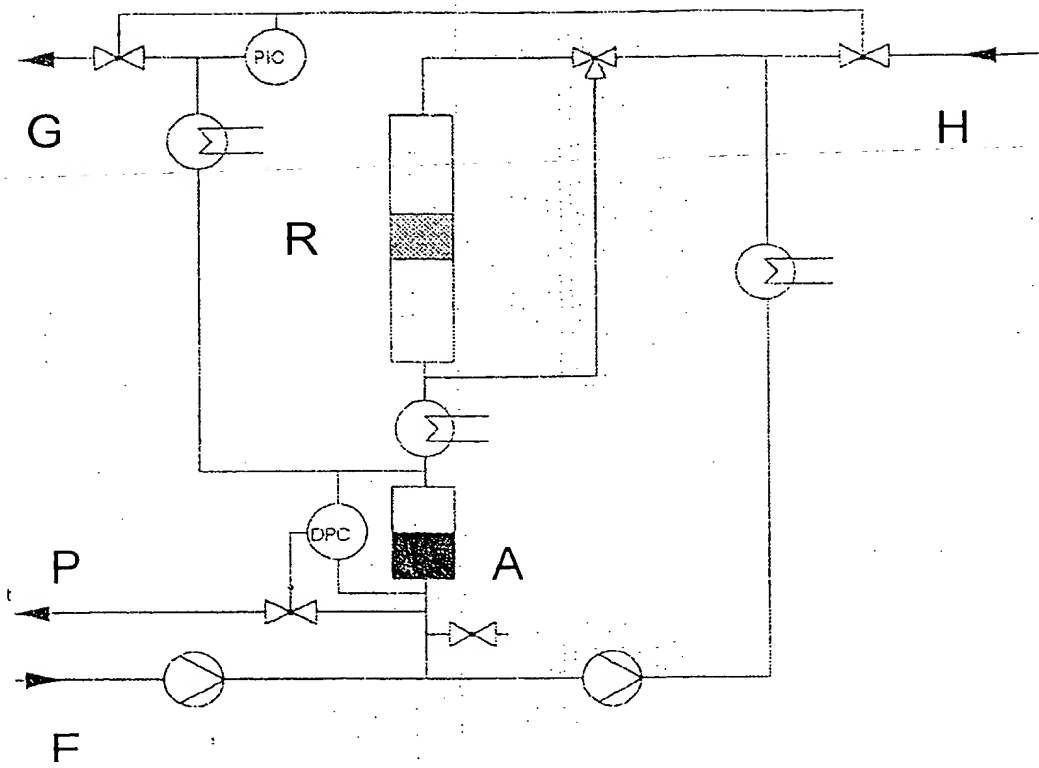


Fig. 1

Fig. 2 *W*

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Hydrierung von Aceton zu Isopropanol,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß eine Flüssigphasenhydrierung von Aceton mit mindestens zwei Verfahrens-
stufen durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Flüssigphasenhydrierung bei einer Temperatur von 60 bis 140 °C und
einem Druck von 20 bis 50 bar durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Gesamtkonzentration der durch die Hydrierung gebildeten Nebenprodukte
300 ppm nicht überschreitet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
20 das Aceton mit einem Wassergehalt unter 1.0 Gew.-% hydriert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß zur Flüssigphasenhydrierung ein nickelhaltiger Katalysator auf einem
neutralen Träger eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß ein nickelhaltiger Katalysator auf einem α -Al₂O₃-Träger eingesetzt wird.

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Aceton zu Isopropanol, wobei eine Flüssigphasenhydrierung von Aceton mit mindestens zwei
5 Verfahrensstufen durchgeführt wird.

Mit dem neuen Verfahren kann Isopropanol mit hoher Selektivität und Reinheit hergestellt werden. 